



TITLE:

籠状構造を持つ系における異常な
格子振動の理論(修士論文(2007年度
)

AUTHOR(S):

山影, 相

CITATION:

山影, 相. 籠状構造を持つ系における異常な格子振動の理論(修士論文
(2007年度)). 物性研究 2008, 91(3): 263-298

ISSUE DATE:

2008-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/142703>

RIGHT:

修士論文 (2007年度)**籠状構造を持つ系における異常な格子振動の理論**東北大学大学院理学研究科物理学専攻 山影 相^{*1}**目次**

1	序	264
2	籠状物質における格子振動の実験	265
2.1	ソフト化	265
2.2	準弾性ピーク	265
2.3	ゲストイオンの密度分布	266
2.4	平均二乗変位	267
2.5	超音波分散	268
2.6	ラットリング転移	269
2.7	本研究の目的	269
3	自己無撞着調和近似による非調和項の解析	270
3.1	自己無撞着調和近似による一体問題 – 結果と問題点	270
3.2	結晶の場合	272
3.3	結果	277
3.4	考察	283
4	一般化された Langevin 方程式を用いた現象論	285
4.1	一般化された Langevin 方程式の導出	285
4.2	動的相関関数の導出	287
4.3	フォノンのソフト化と準弾性ピーク	288
4.4	考察	292
5	結論と課題	295
5.1	自己無撞着調和近似による非調和項の解析	296
5.2	一般化された Langevin 方程式による現象論	296

^{*1} ai@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

1 序

充填スクッテルダイト、 β パイロクロア、クラスレートなどの籠状物質)は元々は熱電材料として注目されることになった物質である。熱電材料として高い性能を発揮するには高い電気伝導率と低い熱伝導率を兼ね備えていることが必要だが、通常の金属や絶縁体ではどちらか一方に偏りすぎてしまっている。これに対し籠状物質は金属的な電気伝導を示すものの、金属にしては低い熱伝導率を有する。熱伝導率が低い理由は次のように考えられている。これらの物質は籠の中に一つあるいは二つのイオン(以降ゲストイオンと呼ぶ)を内包しているが、イオンの大きさに対して籠の大きさが比較的大きく、従ってイオンの変位が通常の物質に比べて大きくなっている可能性がある。この非調和性により熱伝導率が低くなっていると説明される。

ゲストイオンは調和ポテンシャルに四次の非線形項を付け加えただけのものではなく、非中心位置に極小点を持つポテンシャルを感じていると考えられている。これは今まで考えられてきた非調和振動とは根本的に異なる。この非調和ポテンシャル中でのイオンの運動はしばしばラットリング(Rattling)と呼ばれており、これに起因する新奇な現象が籠状物質で発現する可能性は十分にあり得る。

実験的には以下の現象が観測されており、その起源がラットリングであると主張されている。

- 振動数のソフト化 [1]
- 準弾性ピーク [2]
- 超音波分散 [3]
- KOs_2O_6 における一次相転移(ラットリング転移) [4]

これらの現象を電子-フォノン相互作用から説明する理論と非調和性から生じるフォノン間相互作用から説明する理論の二通りの立場がある。本研究では電子-フォノン相互作用は無視し籠の非調和ポテンシャルだけから生じる物理に注目することで、電子以外の格子の非調和性の効果を調べ、実験で見られている現象と格子の非調和性の関係を議論する。

本論文の構成は以下のようになっている。まず第2節で籠状物質の格子振動を観測した実験結果、特に中性子非弾性散乱と超音波吸収の結果をまとめる。これら二つの実験は格子振動を直接観測するものであり、理論を構築する上でも直接参考にできる。

第3節では籠状構造を持つ系における格子の非調和性を自己無撞着調和近似により議論する。特に振動数の温度依存性について詳細に述べる。第4節では Langevin 方程式による現象論を用いた解析を行う。この現象論によればフォノンが集団モードと結合することでソフト化や準弾性ピークが現れることが示される。第5節は全体の結論と今後の課題についてである。

2 籠状物質における格子振動の実験

充填スクッテルダイト、 β -パイロクロア、クラスレート化合物における格子振動に関連した物理量の測定を行った実験についてまとめる。具体的には以下の四つについてである。

1. ソフト化
2. 準弾性ピーク
3. ゲストイオンの密度分布
4. 超音波分散
5. ラットリング転移

2.1 ソフト化

本論文では格子振動を扱うが、これを直接に観測する有力な手法として中性子非弾性散乱がある。図1,2は充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ に対する中性子非弾性散乱の実験結果 [1] である。2~4 meV のところに光学振動を表すピークがあるが、これが温度を下げるとソフト化しているのが見て取れる。測定は室温 (300K) から低温側は 10K まで行われており、この温度間で約 30 % 程度のソフト化が見られる。これは電子-フォノン相互作用もしくはフォノン間相互作用のためだと考えられる。

2.2 準弾性ピーク

充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ 及び $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ において準弾性ピークが見られている (図3)。 $\text{PrRu}_4\text{Sb}_{12}$ では逆格子点 (6, 0, 0) におけるピークは幅が 4meV という幅の広いものになっている。また、(6, 0, 0) においては準弾性ピークのみが見えており、光学振動が見えていない。(6, 0.4, 0.4) において測定された Einstein 振動数は 5.2meV であり、(6, 0, 0) においてもこの値の付近に光学振動が見えるはずであ

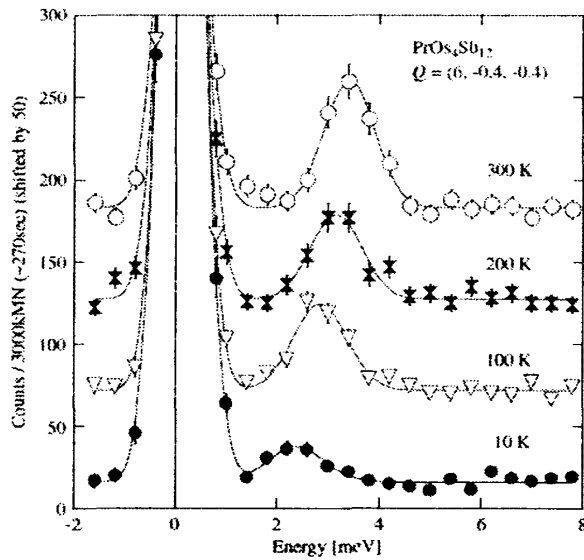


図1 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ に対する中性子非弾性散乱 [1]

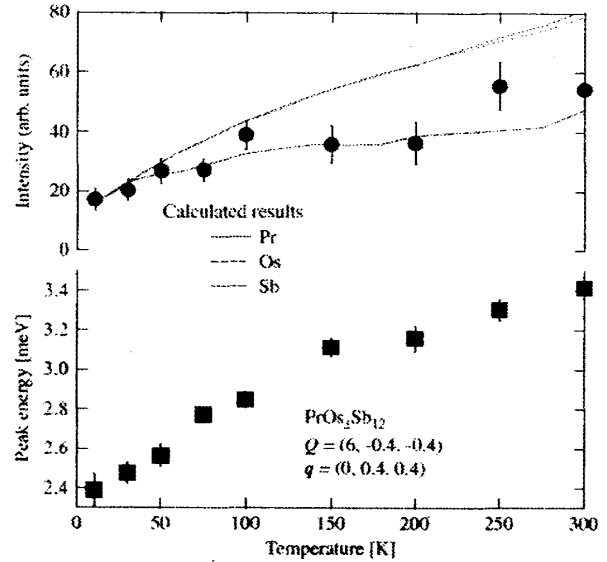


図2 左図のピークの位置とその強度の温度依存性 [1]

る。このことから減衰が強すぎて光学振動が消失している可能性がある。

一方、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では $(6, 0, 0)$ において準弾性ピークと光学振動の両方が見えている。これら二つの物質で共に準弾性ピークが見られているが、光学振動の有無が分かれるのは興味深い。また、これらの準弾性ピークの起源にも興味を持たれる。

2.3 ゲストイオンの密度分布

中性子散乱の結果を最大エントロピー法によって解析しゲストイオンの密度分布が得られている [7]。図4は室温における各イオンの密度分布である。籠イオンのSbは平衡位置にピークを持っているのに対し、ゲストイオンであるPrあるいはNdは非中心位置にピークがある。これはゲストイオンが感じるポテンシャルが通常の結晶における調和ポテンシャルでは起こり得ない。なお、低温ではゲストイオンのピークは非中心ではなく中心（平衡位置）にくる。これらのことから充填 Skutterudite のゲストイオンが感じるポテンシャルは非中心位置に極小点がある非調和ポテンシャルであり、かつその極小点におけるポテンシャルの値はそれほど大きな絶対値ではないことが示唆される。一方、充填 Skutterudite とは別の構造を持つ籠状物質 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ のゲストイオンの密度分布は低温でも非中心位置にピークがあることが確認されている [5]。つまり、この物質におけるゲストイオンの感じるポテンシャルの極小点での値は充填 Skutterudite 構造と比べて大きい絶対値を持つということである。このよう

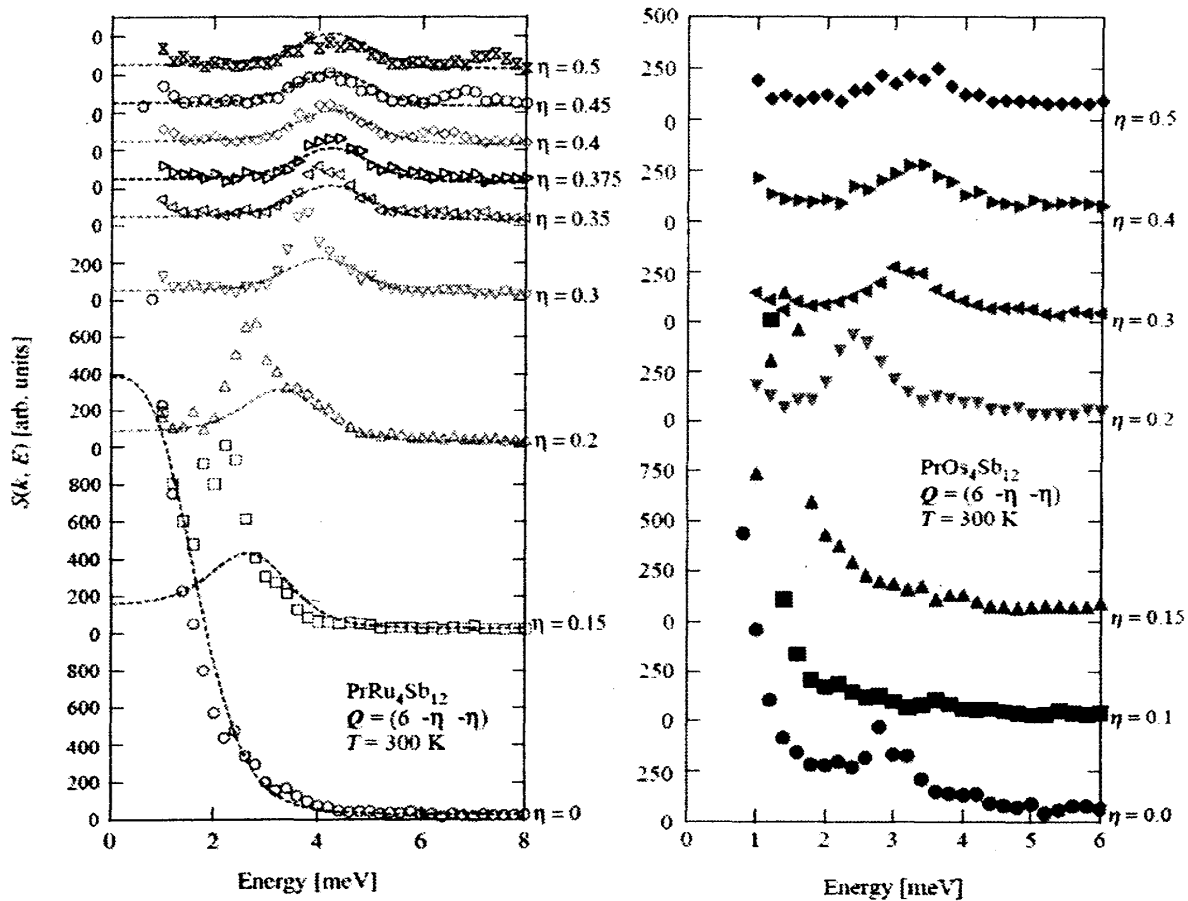


図 3 300K における中性子散乱によって得られた動的構造因子 [2]。左図：PrRu₄Sb₁₂、右図：PrOs₄Sb₁₂。

に、同じ籠状構造でもポテンシャルの形状という観点から見ると充填 Skutterudite と Eu₈Ga₁₆Ge₃₀ は大きく違う型に属すると言える。

2.4 平均二乗変位

図 5 は PrOs₄Sb₁₂ の各イオンの平均二乗変位の温度依存性を示したものである [8]。籠を構成するイオンに対してゲストイオンは平均二乗変位が大きく、温度依存性も顕著である。これも、ゲストイオンが籠から非調和なポテンシャルを感じており、かつそのポテンシャルは非中心位置に極小を持つような構造になっていることを強く示唆している。

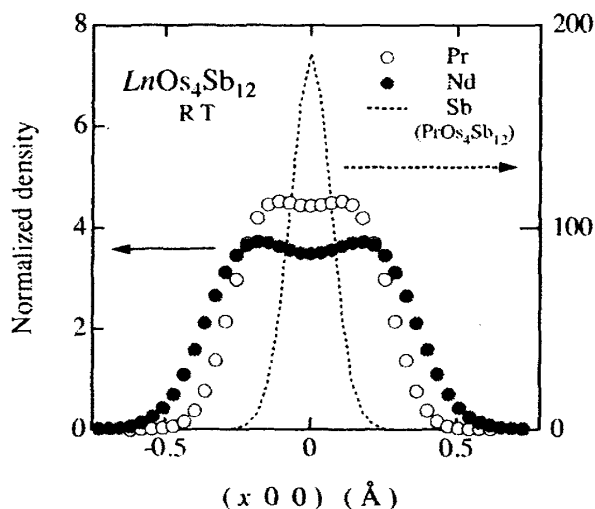


図4 室温における充填スクッテルダイトの各イオンの密度分布 [6]

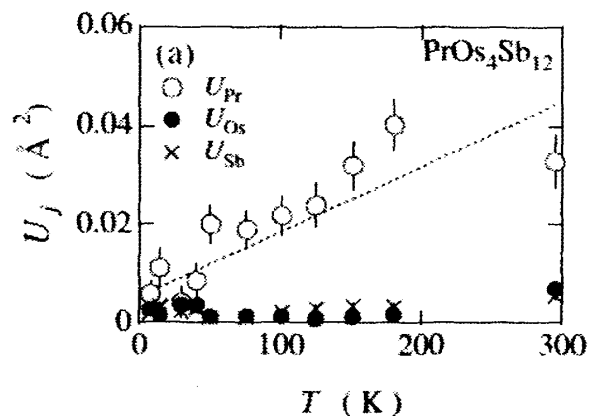


図5 PrOs₄Sb₁₂ の各イオンの平均二乗変位の温度依存性。[8]

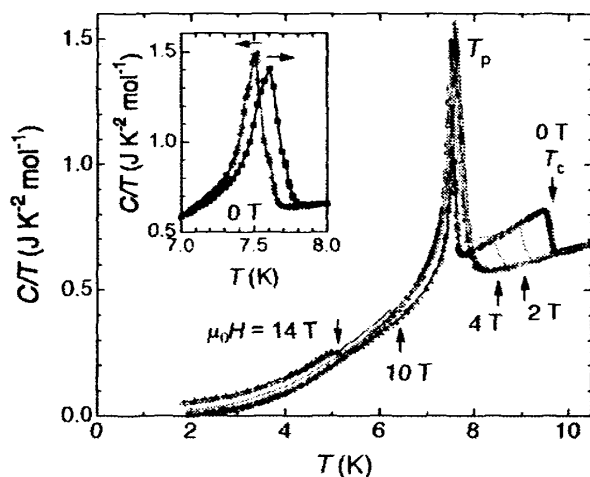


図6 KOs₂O₆ の比熱 [4]

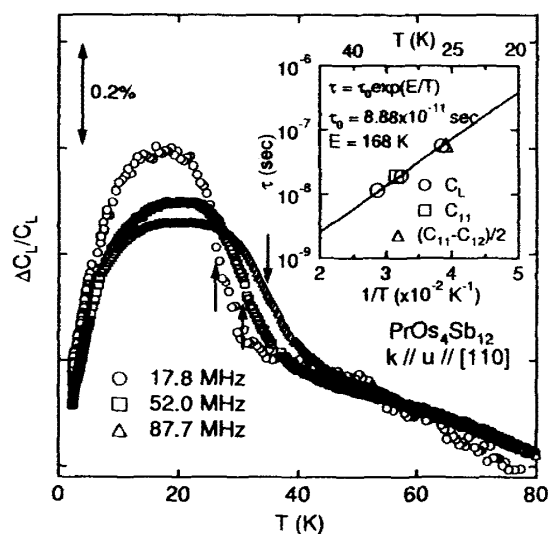


図7 PrOs₄Sb₁₂ の弾性定数の温度依存性。30K 付近で超音波分散が見られる。[3]

2.5 超音波分散

もう一つの重要な実験事実として、一部の籠状物質で超音波分散が見られるといふことがある。図7は PrOs₄Sb₁₂ の弾性定数の温度依存性 [3] を示したものである。30K 付近で弾性定数に振動数依存性が現れているが、それ以外の温度領域では現れて

いない。測定している振動数は $10 \sim 100 \text{ MHz}$ 程度であり、これをエネルギーに換算すると 10^{-4} meV 程度の非常に小さい量になる。この系の特徴的な格子振動のエネルギーは Einstein 振動数 $\sim 1 \text{ meV}$ であり、この値よりも 10^{-4} ほど小さい振動数領域の音速を測定している。普通の物質であれば、このような低振動数領域の音波はほとんど分散が見られないはずである。このように弾性定数（ \sim 音速）に振動数依存性が見られるという異常が籠状物質で見出されている。但し全ての籠状物質で見出されているわけではなく、例えば $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では超音波分散が見られるが、 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ では見られない。これら二つの物質の違いはゲストイオンが異なることによる非調和ポテンシャルの違いと伝導電子の有無がある。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ は金属であるが、 $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ は半導体である。これら二つの物質で超音波分散の有無が異なるのは超音波分散の起源が格子の非調和性にあるのか伝導電子にあるのかを判断する重要な要素になる。

2.6 ラットリング転移

β -パイロクロア KOs_2O_6 は 9.6 K において超伝導転移をするが、更に低温の 7.5 K において一次相転移をしていることが比熱の測定から分かっている [6, 4]。これもラットリングによるものだと考えられているが、はっきりとしたことは分かっていない。

2.7 本研究の目的

以上に紹介した個々の現象が電子-フォノン相互作用と格子の非調和性のどちらに起因しているのか、それともこれら両方に起因しているのかということを知るために現在様々な籠状物質に対して多くの実験がなされているが、まだ統一的な見解は得られていない。本研究では電子-フォノン相互作用ではなく籠状構造格子の非調和性に注目する。実験と、電子-フォノン相互作用による理論、そして本研究で得られた格子の非調和性の寄与、これら全てを考慮すれば籠状物質における異常な格子振動の起源に対して著しい理解の進展が期待される。また、ラットリング転移のような異常な格子振動が関連する新しい物理現象の理解と更に新しい現象の予言も理論として望まれることである。

そこで次章以降では純粋に籠状構造の為に生じる非調和性のみを取り扱い、格子振動を議論する。そこでは電子の存在は無視する。

3 自己無撞着調和近似による非調和項の解析

非調和項を扱う伝統的な手法として平均場近似に対応する自己無撞着調和近似がある。籠状物質を表す模型に対してこの手法を適用し、その非調和性が調和項へどのように繰り込まれるかを議論する。

3.1 自己無撞着調和近似による一体問題 – 結果と問題点

Dahm-Ueda[9] は自己無撞着調和近似 (Self-Consistent Harmonic Approximation, SCHA) により NMR 緩和率に対する非調和ポテンシャルの効果を議論した。次節以降での理論はこの Dahm-Ueda の理論の拡張であるので、まず以下で Dahm-Ueda 理論の概要を述べておくことにする。

籠から受けるゲストイオンのポテンシャルは四次の非調和項のみを考え、ゲストイオンの一体の Hamiltonian として

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2M}p^2 - \frac{k_2}{2}x^2 + \frac{k_4}{4}x^4 \\ &= \frac{1}{2}P^2 - \frac{\omega_0^2}{2}Q^2 + \frac{\omega_4^3}{4}Q^4 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\omega_0^2 \equiv k_2/M, \quad \omega_4^3 \equiv k_4/M^2, \quad P \equiv p/\sqrt{M}, \quad Q \equiv \sqrt{M}x \quad (2)$$

を採用する。そして四次の項を次のように平均場近似の要領で近似する。

$$Q^4 = (Q^2 - \langle Q^2 \rangle + \langle Q^2 \rangle)^2 \approx 2\langle Q^2 \rangle Q^2 - \langle Q^2 \rangle^2 \quad (3)$$

この近似の元で Hamiltonian は

$$H \approx \frac{1}{2} (P^2 + \tilde{\omega}_0^2 Q^2), \quad \tilde{\omega}_0^2 \equiv -\omega_0^2 + \frac{\omega_4^3}{2\tilde{\omega}_0} \coth \frac{\tilde{\omega}_0}{2T} \quad (4)$$

となる。但し温度に依存する定数項は省いている。この Hamiltonian は振動数が $\tilde{\omega}_0$ の調和振動子であるが、その振動数が温度に依存する。ここに非調和性の効果が現れている。振動数 $\tilde{\omega}_0$ は高温極限 $|\tilde{\omega}_0/T| \ll 1$ では

$$\tilde{\omega}_0^2 \sim -\omega_0^2 + \frac{\omega_4^3 T}{\tilde{\omega}_0^2} \sim \frac{\omega_4^3 T}{\tilde{\omega}_0^2}, \quad \therefore \tilde{\omega}_0 \sim (\omega_4^3 T)^{1/4} \quad (5)$$

というように、温度の増加と共に単調に増加していく。逆に低温極限では $\coth(\tilde{\omega}_0/2T) \sim 1$ となるから、 $\tilde{\omega}_0$ は温度に依らずに一定の値に漸近することになる。

次にゲストイオンの密度分布の温度依存性を議論する。ポテンシャルが $V(x) = m\omega^2 x^2/2$ で与えられる調和振動子の波動関数は

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\pi} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2} H_n(x) \quad (6)$$

$$H_n(x) = (-1)^n e^{m\omega x^2/2} \frac{\partial^n}{\partial (\sqrt{m\omega} x)^n} e^{-m\omega x^2/2} \quad (7)$$

であり、その固有値は $E_n = \omega n$ である。これらを用いれば温度 T における密度分布の平均値というのは

$$\rho(x) = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/T} |\psi_n(x)|^2, \quad Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/T} \quad (8)$$

によって求められる。但し、振動数 ω には SCHA によって求められた温度依存する振動数 $\tilde{\omega}_0$ を代入する。結果のグラフを図 8 に示す。温度が低くなるにつれて中心に局在して様子が分かる。この振る舞いは通常の調和近似の場合と同様である。また実験で見られているような、高温で非中心位置にピークをもつような密度分布は今の近似では得られない。

3.1.1 不安定性について

ω_0 が大きくなるとポテンシャルの二重井戸が深くなるので、ある値より ω_0 が大きくなると平衡位置が中心から非中心の二重井戸の底に変化する不安定性が現れるように思えるが、実際には $\omega_4 = 0$ (四次の項が零) のときしか不安定にならない。 $\omega_4 = 0$ のときには振動数を決定する方程式は $\tilde{\omega}_0 = -\omega_0^2$ であり振動数は $\tilde{\omega}_0 = i\omega_0$ と純虚数になる。一方 $\omega_4 \neq 0$ の場合には方程式の右辺は原点近傍で $\tilde{\omega}_0^{-2}$ と発散し $\tilde{\omega}_0$ が増加するにつれて値が $-\omega_0^2$ になるまで単調減少する。従ってこの方程式は必ず実数解が存在する (図 9)。

このように自己無撞着調和近似では必ず安定解が存在するということはポテンシャルの形に依らない一般的な性質であると考えられる。

3.1.2 一体問題の結論

SCHA によれば中性子散乱で観測されている Einstein 振動数のソフト化はゲストイオンが籠から感じる静的な非調和ポテンシャルによって説明されることになる。

しかし、一体の理論では波数に関する情報を得ることが出来ず、音波に対する非調和性の影響を論じることが出来ない。

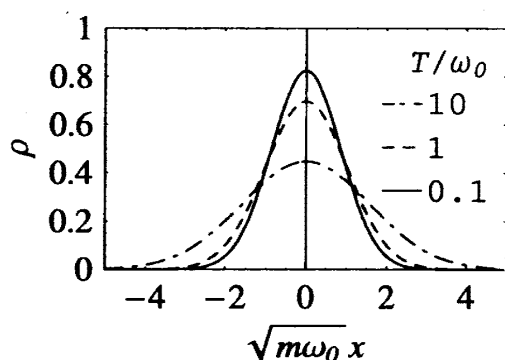


図8 SCHA によって求められたゲストイオンの密度分布

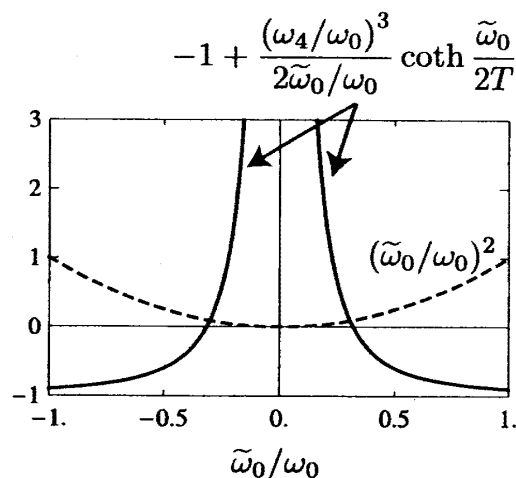


図9 振動数を決定する方程式の左辺と右辺をそれぞれ描いたもの。 $T/\omega_0 = 100$, $\omega_4/\omega_0 = 0.1$. $\omega_4 \neq 0$ であれば必ず実数解（安定解）がある。

また、実際の一体問題では振動数の温度依存性は存在しない。非調和ポテンシャル中での一体の量子力学を厳密に（数值的に）解くことによって得られる動的構造因子は、Hamiltonian の固有値の差に対応する振動数のところにデルタ関数的なピークをもつ関数であり、このピーク位置は温度には依存しない。温度に依存するのは各ピークの強度のみである。一体の問題ではなく、結晶の場合にはゲストイオンが感じるポテンシャルは動的なものになるのでその場合には非調和性によって Einstein 振動数の温度依存性が生じうる。

3.2 結晶の場合

今までの議論ではイオンが一つだけ存在するような系を扱っていたが、次に結晶に対して SCHA を適用する。これは

1. 結晶では音速をはじめとして、波数に関連する物理量を議論することが可能
2. 厳密には一体問題ではスペクトルの温度依存性は生じず、結晶にして初めて生じると考えられる

という二点を考慮するためである。

3.2.1 定式化

ここで考える結晶構造は図 10 のような最も簡単な籠状構造をもつものとする。籠のイオン間は通常の調和ポテンシャルのみが働いており、ゲストイオンと籠のイオンの間に籠状構造由来の特異な非調和ポテンシャルが働いているとする。

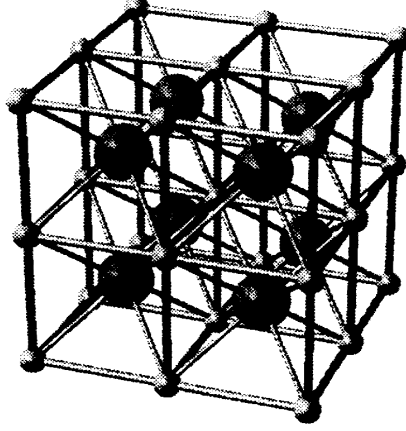


図 10 三次元における籠状構造の模型。大きい球が籠イオン、小さい球がゲストイオンを表す。

以降ではこの三次元の模型に対して SCHA による解析を行う。Hamiltonian は以下とする。

$$H = \sum_{\alpha n} \frac{\mathbf{p}_{n\alpha}^2}{2m_\alpha} + \sum_{\mathbf{n}} \left[\frac{k_c}{2} \sum_{\delta} (\mathbf{x}_{c\mathbf{n}} - \mathbf{x}_{c\mathbf{n}+\delta})^2 - \frac{k_g^{(2)}}{2} \sum_{\gamma} (\mathbf{x}_{g\mathbf{n}} - \mathbf{x}_{c\mathbf{n}+\gamma})^2 + \frac{k_g^{(4)}}{4} \sum_{\gamma} (\mathbf{x}_{g\mathbf{n}} - \mathbf{x}_{c\mathbf{n}+\gamma})^4 \right] \quad (9)$$

$$\delta = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \quad \gamma = 0, \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{b} + \mathbf{c}, \mathbf{c} + \mathbf{a}, \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} \quad (10)$$

ここで $\mathbf{x}_g, \mathbf{x}_c$ は \mathbf{n} の位置にある単位胞内のゲストイオン、籠イオンそれぞれの平衡位置からの変位である。また、ベクトルの四乗は

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^4 = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}) - 4(\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) + 4(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) + 2(\mathbf{A} \cdot \mathbf{A})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) - 4(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) + (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) \quad (11)$$

を意味する。

非線形項として四次だけを取り入れ、三次の項、及び一次の項を無視した。一体問題の場合には籠が止まっており、ゲストイオンが感じるポテンシャルは原点に関して

対称なので奇数次の項は厳密に存在しない。一方、結晶の場合にはゲストイオンのポテンシャルではなく、ゲストイオンと籠イオンの相互作用ポテンシャルを与えている。これは原点に関して対称になっていないので、三次の非線形項が存在する。また、通常の結晶では平衡位置は勾配が零になるところであり、この周りでは一次の項は存在しないが、籠内のゲストイオンの平衡位置はポテンシャルの勾配が零になっている点ではない可能性があり、一次の項が存在する可能性がある。以上のように一般には奇数次の項があるが、後に自己無撞着調和近似によって Hamiltonian を x の二次形式に帰着させるので、奇数次の項は結局意味を持たない。従って予め零にしておくことにする (図 11 参照)。

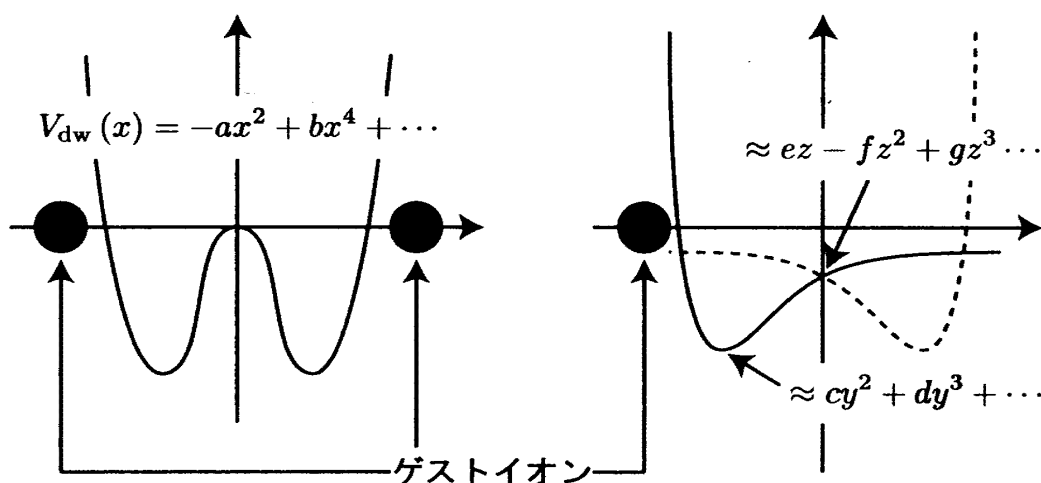


図 11 ポテンシャルの Taylor 展開。左図は一体問題の場合で、籠が止まっている。これは原点 (ゲストイオンの平衡位置) に関して偶関数である。右図は左端にゲストイオンがあり、それとゲストイオンとの相互作用ポテンシャルを図示したものである。通常の結晶であればイオンの平衡位置は勾配が零になる点であり、その周りでは相互作用ポテンシャルは $(\approx cy^3 - dy^3 + \dots)$ と展開される。ここで y は勾配が零になる点からの変位である。しかし籠状物質の場合、左図のようにこの位置が平衡位置にならない可能性がある。その場合には平衡位置は右図の原点のような位置であり、勾配が零ではない。この点の周りでは相互作用ポテンシャルは $(\approx ez - fz^2 + gz^3 + \dots)$ と展開される。 z は原点からの変位である。

Hamiltonian を Fourier 級数展開して

$$\begin{aligned}
H = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{P}_{\alpha-\mathbf{k}} \mathbf{P}_{\alpha\mathbf{k}} \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left[(\omega_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^2 - 8r\omega_{\mathbf{g}}^2) \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{k}} + \sqrt{r}\omega_{\mathbf{g}}^2 \eta_{\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{r}\omega_{\mathbf{g}}^2 \eta_{-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{g}-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{k}} - 8\omega_{\mathbf{g}}^2 \mathbf{x}_{\mathbf{g}-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \right] \\
& + \frac{\omega_{4\mathbf{g}}^3}{2N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}\mathbf{m}} \left[4 (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{g}-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) \right. \\
& \quad - 2\sqrt{r}\eta_{\mathbf{k}+\mathbf{l}+\mathbf{m}} (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) \\
& \quad - 2r^{3/2}\eta_{\mathbf{k}} (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) + r\eta_{\mathbf{k}+\mathbf{l}} (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) \\
& \quad \left. + 2r\eta_{\mathbf{k}+\mathbf{m}} (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\mathbf{g}\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) + 4r^2 (\mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\mathbf{c}\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{c}-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) \right] \quad (12)
\end{aligned}$$

$$\omega_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^2 \equiv 4\omega_{\mathbf{c}}^2 \left(\sin^2 \frac{k_x}{2} + \sin^2 \frac{k_y}{2} + \sin^2 \frac{k_z}{2} \right) \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
\eta_{\mathbf{k}} & \equiv \sum_{\gamma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \gamma} \\
& = 1 + e^{-ik_x} + e^{-ik_y} + e^{-ik_z} \\
& \quad + e^{-i(k_x+k_y)} + e^{-i(k_y+k_z)} + e^{-i(k_z+k_x)} + e^{-i(k_x+k_y+k_z)} \\
& = (1 + e^{-ik_x}) (1 + e^{-ik_y}) (1 + e^{-ik_z}) \quad (14)
\end{aligned}$$

を得る。ここで四次の項を

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}\mathbf{m}} f_{\mathbf{k}\mathbf{l}\mathbf{m}} (\mathbf{x}_{\alpha\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\beta\mathbf{l}}) (\mathbf{x}_{\gamma\mathbf{m}} \cdot \mathbf{x}_{\delta-\mathbf{k}-\mathbf{l}-\mathbf{m}}) \\
& = \frac{1}{3} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left[f_{-\mathbf{k},\mathbf{k},-\mathbf{k}'} \langle \mathbf{x}_{\gamma-\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{x}_{\delta\mathbf{k}'} \rangle \mathbf{x}_{\alpha-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\beta\mathbf{k}} + f_{-\mathbf{k}',\mathbf{k}',-\mathbf{k}} \langle \mathbf{x}_{\alpha-\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{x}_{\beta\mathbf{k}'} \rangle \mathbf{x}_{\gamma-\mathbf{k}} \cdot \mathbf{x}_{\delta\mathbf{k}} \right. \\
& \quad + f_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}',\mathbf{k}} \langle \mathbf{x}_{\beta-\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{x}_{\delta\mathbf{k}'} \rangle : \mathbf{x}_{\alpha-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\gamma\mathbf{k}} + f_{-\mathbf{k}',-\mathbf{k},\mathbf{k}'} \langle \mathbf{x}_{\alpha-\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{x}_{\gamma\mathbf{k}'} \rangle : \mathbf{x}_{\beta-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\delta\mathbf{k}} \\
& \quad \left. + f_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}',\mathbf{k}'} \langle \mathbf{x}_{\beta-\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{x}_{\gamma\mathbf{k}'} \rangle : \mathbf{x}_{\alpha-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\delta\mathbf{k}} + f_{-\mathbf{k}',-\mathbf{k},\mathbf{k}} \langle \mathbf{x}_{\alpha-\mathbf{k}'} \cdot \mathbf{x}_{\delta\mathbf{k}'} \rangle : \mathbf{x}_{\beta-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\gamma\mathbf{k}} \right]
\end{aligned}$$

と切断近似し Hamiltonian を

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{P}_{\alpha-\mathbf{k}} \mathbf{P}_{\alpha\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{x}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \Omega_{\mathbf{k}}^2 \mathbf{x}_{\mathbf{k}} \quad (15)$$

$$\mathbf{x}_{\mathbf{k}}^{\text{T}} = (x_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \quad y_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \quad z_{\mathbf{g}\mathbf{k}} \quad x_{\mathbf{c}\mathbf{k}} \quad y_{\mathbf{c}\mathbf{k}} \quad z_{\mathbf{c}\mathbf{k}}) \quad (16)$$

の形にまとめる。

$\Omega_{\mathbf{k}}^2$ を対角化するユニタリー行列を $U_{\mathbf{k}}$ とし、固有値を $\omega_{\mathbf{k}\lambda}^2$ とする。この $\omega_{\mathbf{k}\lambda}$ がフォノンの分散関係である。

$$\left(U_{\mathbf{k}}^\dagger \Omega_{\mathbf{k}}^2 U_{\mathbf{k}}\right)_{\lambda\rho} = \delta_{\lambda\rho} \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 \quad (17)$$

次にフォノン座標と運動量を以下で定義する。

$$Q_{\mathbf{k}\lambda} = \left(U_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{x}_{\mathbf{k}}\right)_\lambda, \quad P_{\mathbf{k}\lambda} = \left(U_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{p}_{\mathbf{k}}\right)_\lambda \quad (18)$$

これを用いれば

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\lambda} (P_{-\mathbf{k}\lambda} P_{\mathbf{k}\lambda} + \omega_{\mathbf{k}\lambda}^2 Q_{-\mathbf{k}\lambda} Q_{\mathbf{k}\lambda}) \quad (19)$$

と対角化される。相関関数は

$$\langle \mathbf{x}_{-\mathbf{k}} \mathbf{x}_{-\mathbf{k}}^\dagger \rangle = U_{-\mathbf{k}} \langle \mathbf{Q}_{-\mathbf{k}} \mathbf{Q}_{-\mathbf{k}}^\dagger \rangle U_{-\mathbf{k}}^\dagger \quad (20)$$

に従って計算される。具体的には

$$\langle x_{-\mathbf{k}\alpha} x_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = (U_{-\mathbf{k}})_{\alpha l} \left(U_{-\mathbf{k}}^\dagger\right)_{l\alpha} \frac{1}{2\omega_{\mathbf{k}l}} \coth \frac{\omega_{\mathbf{k}l}}{2T}, \quad (\because \omega_{\mathbf{k}\lambda} = \omega_{-\mathbf{k}\lambda}) \quad (21)$$

と計算される。

ここで結晶の対称性を用いて以下の関係式を導ける。

$$\langle y_{\alpha-\mathbf{k}} y_{\beta\mathbf{k}} \rangle = \langle x_{\alpha\mathbf{k}} x_{\beta\mathbf{k}} \rangle, \quad \langle x_{\alpha-\mathbf{k}} y_{\beta\mathbf{k}} \rangle = 0 \quad (22)$$

また

$$\sum_{\mathbf{k}'} \eta_{-\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \langle x_{\mathbf{g}-\mathbf{k}'} x_{\mathbf{c}\mathbf{k}'} \rangle = 8\eta_{-\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle x_{\mathbf{g}-\mathbf{k}'} x_{\mathbf{c}\mathbf{k}'} \rangle \quad (23)$$

これらより

$$S \equiv \frac{5\omega_{4g}}{3N} \sum_{\mathbf{k}'} [\langle x_{\mathbf{g}} x_{\mathbf{g}} \rangle_{\mathbf{k}'} - 2\sqrt{r} \langle x_{\mathbf{g}} x_{\mathbf{c}} \rangle_{\mathbf{k}'} + r \langle x_{\mathbf{c}} x_{\mathbf{c}} \rangle_{\mathbf{k}'}] \quad (24)$$

$$(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{11} = (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{22} = (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{33} = -8(\omega_{\mathbf{g}}^2 - \omega_{4g}^2 S) \quad (25)$$

$$(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{14} = (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{25} = (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{36} = -\frac{1}{8}\sqrt{r}\eta_{-\mathbf{k}} (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{11} \quad (26)$$

$$(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{44} = (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{55} = (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{66} = \omega_{\mathbf{c}\mathbf{k}}^2 + r (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{11} \quad (27)$$

$$(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{ij} = 0, \quad i \neq j \quad (28)$$

という方程式を得る。フォノンの振動数は

$$\omega_{\mathbf{k}\pm}^2 = \frac{(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{11} + (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{44}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{11} - (\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{44}}{2}\right)^2 + |(\Omega_{\mathbf{k}}^2)_{14}|^2} \quad (29)$$

と求められる。

音速

音速は $\omega_{\mathbf{k}-}$ を微分し、 $\mathbf{k} \rightarrow 0$ の極限をとることで次のように得られる。

$$\left| \frac{\partial \omega_{\mathbf{k}-}}{\partial \mathbf{k}} \right|_{\mathbf{k} \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{4\omega_c^2 + r(\Omega_0^2)_{11}}{4(1+r)}} \quad (30)$$

密度分布

結晶を構成するイオンの密度分布は次で与えられる。

$$\langle \rho(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \sum_{\mathbf{n}\alpha} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_\alpha} \langle e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{\alpha\mathbf{n}}} \rangle \quad (31)$$

ここでキュムラント展開 $\langle e^O \rangle = e^{\langle O^2 \rangle / 2}$ 、並進対称性 $\langle \mathbf{x}_{\alpha\mathbf{n}} \rangle = \langle \mathbf{x}_{\alpha 0} \rangle$ および $\mathbf{r}_g = 0, \mathbf{r}_c = -(1, 1, 1)/2$ 、回転対称性 $\langle x_{\alpha\mathbf{n}}^2 \rangle = \langle y_{\alpha\mathbf{n}}^2 \rangle = \langle z_{\alpha\mathbf{n}}^2 \rangle$ といった関係式を用いると

$$\langle \rho(\mathbf{x}) \rangle = \sum_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{x}} \left(e^{-G^2 \langle x_{g0}^2 \rangle / 2} + e^{i(G_x + G_y + G_z)/2} e^{-G^2 \langle x_{c0}^2 \rangle / 2} \right) \quad (32)$$

となる。 \mathbf{G} は逆格子ベクトルである。大まかに言って上式は Gauss 関数の Fourier 級数展開になっており、 $\langle \rho(\mathbf{x}) \rangle$ も近似的には Gauss 関数になっていると考えられる。

平均二乗変位

各イオンの平均二乗変位は相関関数の積分として計算される。

$$U_\alpha \equiv \frac{1}{m_\alpha} \langle x_{\alpha\mathbf{n}}^2 \rangle = \frac{1}{Nm_\alpha} \sum_{\mathbf{k}} \langle x_{\alpha-\mathbf{k}} x_{\alpha\mathbf{k}} \rangle \quad (33)$$

3.3 結果

逐次代入法によって解いた結果を以下に示す。

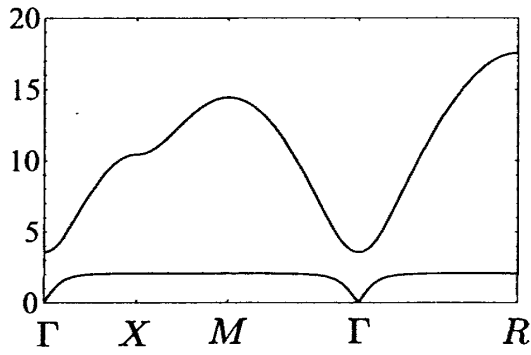


図 12 絶対零度における分散関係。 $r = 2, \omega_g = 0.1, \omega_{4g} = 1$. 波数空間における点は以下の通り； $X = (\pi, 0, 0)$, $M = (\pi, \pi, 0)$, $R = (\pi, \pi, \pi)$.

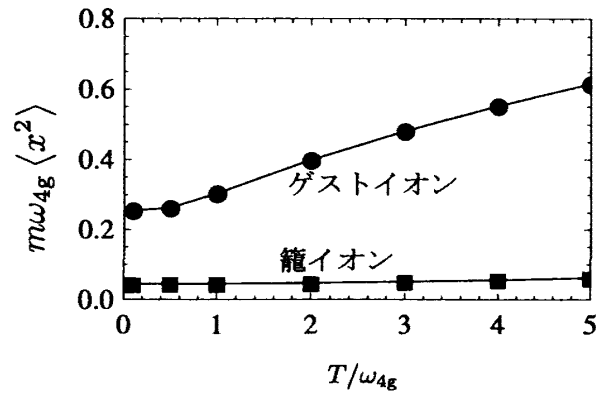


図 13 平均二乗変位の温度依存性 $r = 1, \omega_g = 0.1, \omega_{4g} = 1, \omega_c = 5$.

3.3.1 分散関係

図 12 が格子振動の分散関係である。広い領域に渡って平坦な分散関係が見られるが、これはゲストイオンが籠のイオンとだけ相互作用し、ゲストイオン間の相互作用を無視しているからである。以降では特に $\mathbf{k} = (\pi, \pi, \pi)$ での値を Einstein 振動数と呼ぶことにする。

図 13 は各イオンの平均二乗変位の温度依存性を示している。ゲストイオンは籠に緩く束縛されているために籠イオンに比べて平均二乗変位がかなり大きくなり、また温度依存性も顕著である。調和近似においては平均二乗変位から全ての物理量が決まるので、このようにゲストイオンの平均二乗変位が大きいという振る舞いが音速などの物理量にも反映される。

非調和性により平均二乗変位は調和的な場合より小さくなる。これは温度が上がると有効ポテンシャルが大きくなるために変位が小さくなることによる。一体の場合 (Dahm-Ueda 理論) には非調和性がある場合と無い場合の平均二乗変位の比は $\omega_0/\tilde{\omega}_0(T) (< 1)$ で与えられる。

3.3.2 Einstein 振動数

図 14 は Einstein 振動数 $\omega_{\pi\pi\pi-}$ の温度依存性である。ポテンシャルの四次の項によって $T \sim 0$ までソフト化が起きている。 ω_g はポテンシャルの二重井戸の深さを決める定数であり、これが大きくなるにつれて Einstein 振動数は低下する。また、 $T \approx 1$

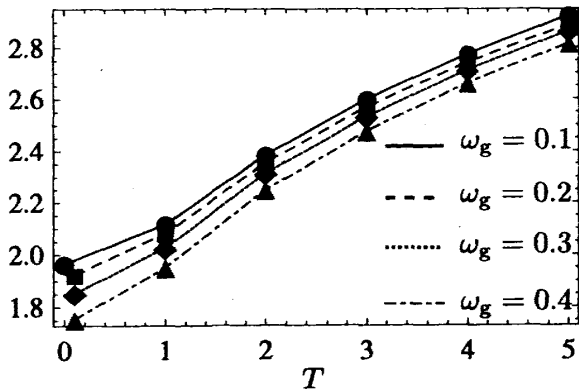
$\omega_{\pi\pi\pi}$


図 14 $\mathbf{k} = (\pi, \pi, \pi)$ における振動数 $\omega_{\mathbf{k}}$ の温度依存性。 $r = 1, \omega_{4g} = 1, \omega_c = 5$ 。

比熱

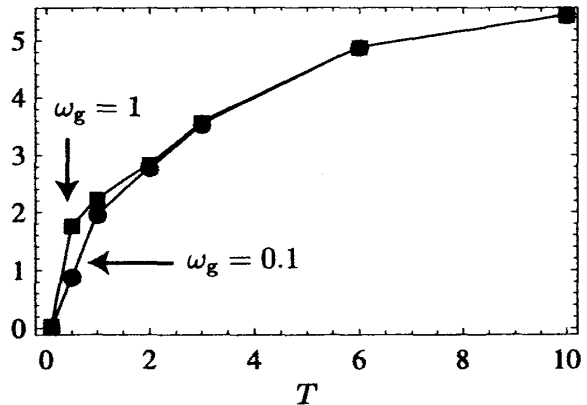


図 15 格子比熱。 $r = 1, \omega_{4g} = 1, \omega_c = 5$ 。

程度の領域で曲線の様子が少し変わっているが、これは $\omega \approx 1$ が Einstein 振動数になっているからである。

3.3.3 格子比熱

図 15 は格子比熱である。低温領域 $T \approx 1$ では比熱の ω_g 依存性が顕著である。 ω_g が大きくなると Einstein 振動数が低下するので、その分比熱が大きくなると考えられる。

3.3.4 音速

図 16 は音速の温度依存性である。ポテンシャルの四次の項により、温度の低下とともに振動数は低下しているので、結晶は軟らかくなっている。つまり音速は低下している。図 14 と同様に $T \approx 1$ の領域で曲線の様子が変わっている。

3.3.5 密度分布

図 18 は密度分布を示したものである。ゲストイオンは籠に緩く束縛されているので籠イオンに比べて密度分布は幅が広がっている。温度が上がるとピークの幅が大きくなるが、この広がり方もゲストイオンの密度分布の方が顕著である。

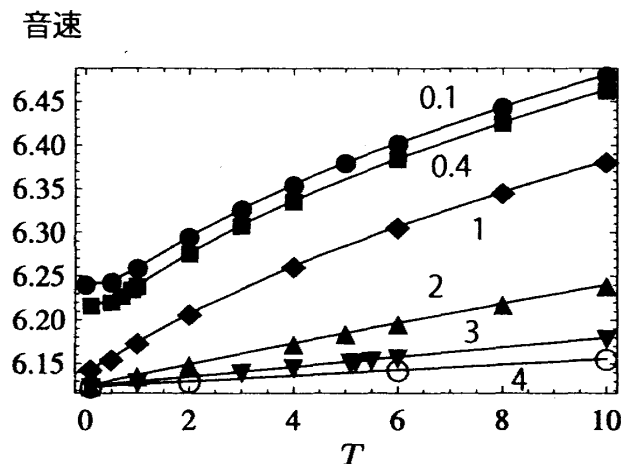


図 16 音速の温度依存性。図中の数字は ω_g の値。

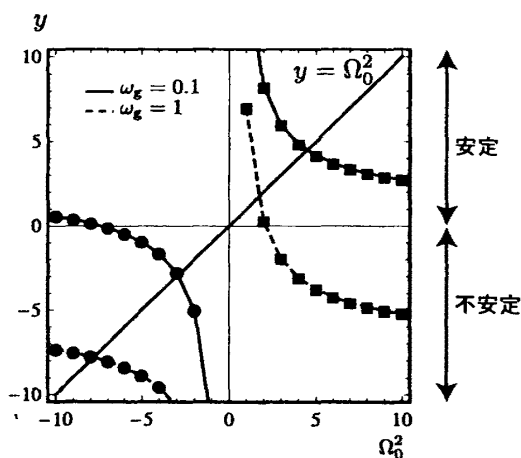


図 17 積分方程式 $\Omega_0^2 = F(\Omega_0^2)$ の左辺と右辺のグラフ。直線と曲線の交点が方程式の解である。一つのパラメーターに対して安定解 ($\Omega_0^2 > 0$) と不安定解 ($\Omega_0^2 < 0$) の二つが存在する。

3.3.6 安定性について

振動数を決定する自己無撞着方程式は $\Omega_0^2 = F(\Omega_0^2)$ の形をしている。この方程式の右辺は複雑な表式になっているが、 $|\Omega_0|$ が小さい極限では $1/\Omega_0$ のように振る舞い、 $\Omega_0 \rightarrow +0$ の極限で正の無限大に発散する。従ってこの方程式は必ず $\Omega_0 > 0$ に解をもつ (図 17)。

最後に $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ に対応するパラメーターを代入したときの結果を図 19、20 に示す。なお、今扱っている格子の構造は充填スクッテルダイト構造ではないので参考までの結果である。図 19 を見るとソフト化の振る舞いが良く説明されている。このときの結合定数は $\omega_g/\omega_E(0) = 0.33i$ という値であり、このときはポテンシャルが on-center になっている。つまりこの物質のソフト化の仕方はポテンシャルが off-center になるほど強くは無い。また、一体の場合と結晶の場合ではソフト化の振る舞いはほとんど同じである。これは Brillouin 境界における振動数を見ているためである。というのは、Brillouin 境界における振動はゲストイオンだけが振動しており、このときは一体問題と等価になるからである。

同じパラメーターのときに計算された平均二乗変位の温度依存性が図 20 である。おおよその振る舞いは捉えているが、籠イオンの平均二乗変位が実験値より大きくなっている。これは今扱っている格子の構造が充填スクッテルダイト構造ではないことと、

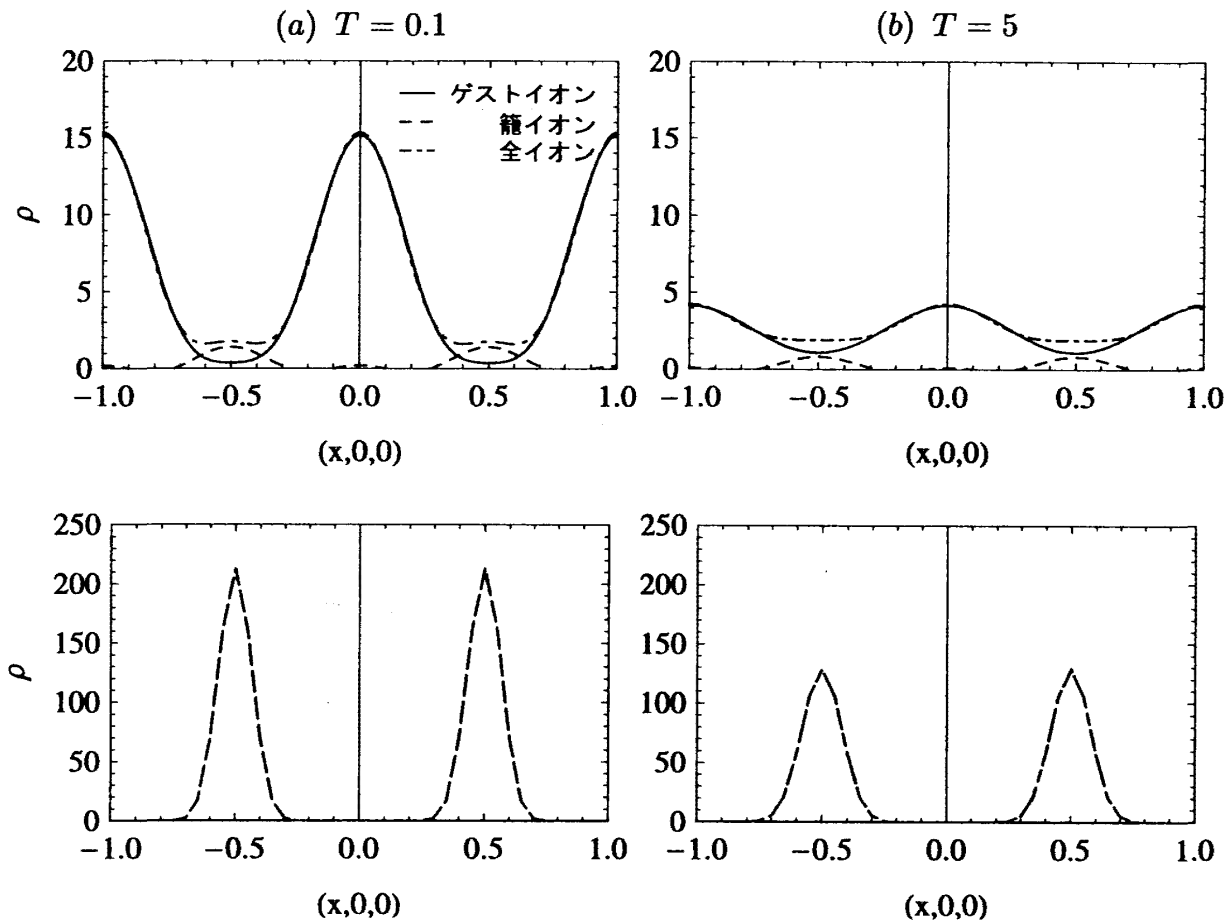


図 18 [100] 方向の各イオンの密度分布。上段は原点をゲストイオンの平衡位置とし、下段は $x = \pm 1/2$ を籠イオンの平衡位置としたもの。左段は低温 $T = 0.1$ で右図は高温 $T = 5$ のものである。パラメータは $m = 10, \omega_c = 5, \omega_g = 0.1, \omega_{4g} = 1, r = 1$ のとき。下段の図は籠イオンの値が他より非常に大きいため鎖線と点鎖線がほぼ重なっている。

ゲストイオンと籠イオンの質量を同じとして扱っていることに起因していると考えられる。今の単純な格子の構造でもゲストイオンと籠イオンの質量比を調整することで更に良く実験を説明できるはずである。また、これも一体の場合と結晶の場合でほとんど同じ振る舞いになっている。特に、質量もほぼ同じ値 (199u) になっている。なお、今考えている格子は充填 Skutterudite 構造ではなく、非常に単純化した籠状構造であるが、振動数の温度依存性と平均二乗変位の温度依存性およびイオンの質量が $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ と同程度になっていることから、この格子の構造は充填 Skutterudite 構造の良い近似になっていると考えられる。

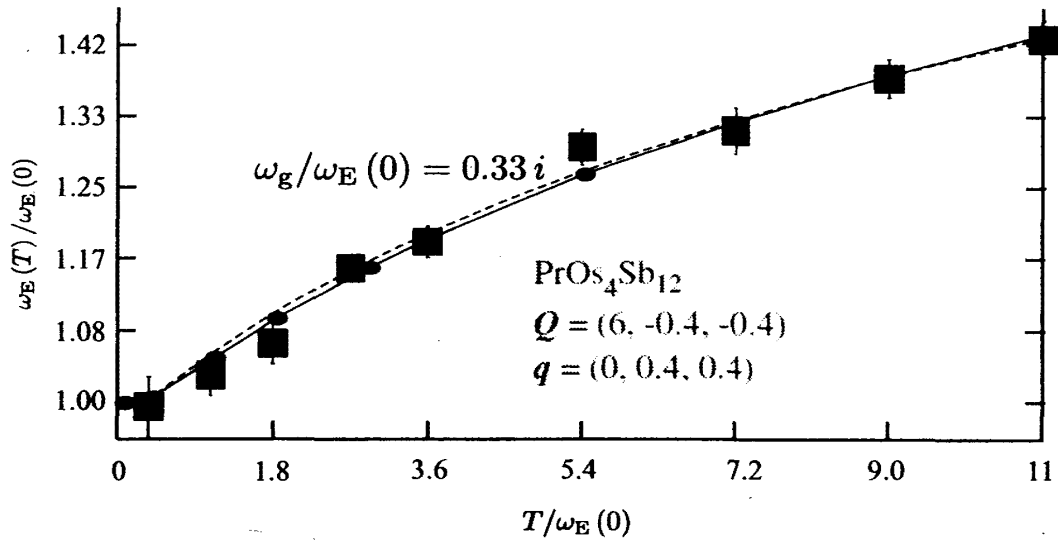


図 19 Einstein 振動数 ω_E の温度変化。横軸は低温極限 (10K) での Einstein 振動数 $\omega_E(0)$ で規格化した温度、縦軸は温度 T での Einstein 振動数を $\omega_E(T)$ を $\omega_E(0)$ で規格化したもの。各定数は $\omega_g/\omega_E = 0.33i$, $\omega_c/\omega_{4g} = 5$, $r = 1$ 。破線は一体の理論 (4 式) から求められた値 ($\omega_0/\omega_E(0) = 0.95i$, $\omega_4/\omega_E(0) = 0.59$)。黒で示された値は実験値 [1]。

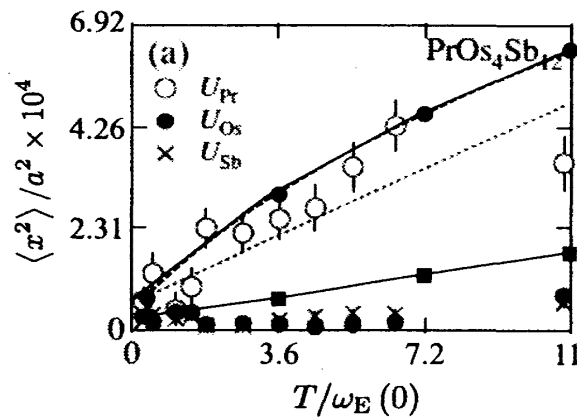


図 20 図 19 と同じパラメーターのときの平均二乗変位の温度依存性。イオンの質量は 199 u。縦軸は平均二乗変位を格子定数の二乗 (9.30^2\AA^2) で規格化したもの。鎖線は一体の理論から得られた値。黒で示された値は実験値 [8]。実線がゲストイオンと籠イオンの平均二乗変位。

3.4 考察

本節では二重井戸構造をなすポテンシャルで相互作用している格子の模型を自己無撞着調和近似を用いて調べた。その結果、

1. 非調和項の効果により全てのフォノンのソフト化が起こる
2. ゲストイオンは籠に緩く束縛されているので平均二乗変位が籠イオンのものよりはるかに大きく、温度依存性も顕著になる
3. $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の場合に対応させて、ポテンシャルの形状を決定すると on-center 型ポテンシャルであること。

ということが分かった。他の全ての物理量にもゲストイオンの方が平均二乗変位が大きい影響が現れる。これは調和近似においてはその他の全ての物理量は平均二乗変位から決定されるためである。

実験的には

1. Einstein 振動数のソフト化
2. 準弾性ピーク
3. off-center なゲストイオンの密度分布
4. 超音波分散
5. ラットリング転移

という振る舞いが見られていた。それぞれについて考察する。

3.4.1 Einstein 振動数のソフト化

上に述べたとおり、非調和項によりソフト化が起こることが分かった。また、実験的に見られているソフト化の振る舞いを良く説明できることも分かった。Einstein 振動のソフト化に関してだけ言えば一体の理論と結晶の理論でほとんど違いは無い。今 Einstein 振動数は Brillouin 境界における振動数としていた。Brillouin 境界における振動は籠が静止し、ゲストイオンのみが振動しているものである。これは一体の場合のゲストイオンの振動と等価であるために、一体の理論と今の結晶の理論で同じ値になったと考えられる。なお、今の理論では Brillouin 境界に限らず、任意のモードの振動数を計算することが可能である。全てのモードにおいて振動数は温度を下げると低下するが、その割合は異なる。

3.4.2 準弾性ピーク

自己無撞着調和近似では減衰が零になってしまい、正しく減衰を扱うことが出来ないために、準弾性ピークに関する情報は得られない。しかしこの模型自体は減衰を含むはずであり、減衰が零になっているのは手法の問題である。別の手法を用いて減衰を評価し、実験で見られている準弾性ピークとの対応を見ることが必要である。一番単純な減衰の評価としては Fermi の黄金則を用いることが考えられるが、ポテンシャルがオフセンターの場合にはそもそも非摂動状態が不安定であり、摂動計算を実行することが出来ない。非摂動的な手法により減衰を評価する必要がある。

3.4.3 ゲストイオンの密度分布

実験的にはゲストイオンの密度分布は室温で非中心位置にピークを持つが、自己無撞着調和近似では密度分布は Gauss 関数の重ね合わせで与えられ、必ず中心にピークを持つ。密度分布の温度依存性を正しく議論するには自己無撞着調和近似以外の手法を用い、非調和項を評価する必要がある。

3.4.4 超音波分散

超音波分散は見られなかった。今の手法では音速は

$$\sqrt{\frac{4\omega_c^2 + r(\Omega_0^2)_{11}}{(1+r)}}$$

で与えられる。ここで温度依存性があるのは $(\Omega_0^2)_{11}$ のみであり、絶対零度から室温まででその値は数割ほど単調増加するのみである。従って特定の温度領域でのみ音波に分散が見られるような振る舞いは現れない。また、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ では分散が見られる温度領域では弾性定数はハード化している。しかし本研究で得られた弾性定数は全温度領域でソフト化している。この相違は相互作用ポテンシャルの違いと、電子の寄与を無視していることが考えられる。相互作用ポテンシャルだけ見ると、ハード化が生じるには非線形項の係数が負である必要がある。このように、実際の物質を扱う上ではポテンシャルの形状を注意深く考察しなければならない。

3.4.5 ラットリング転移

本節で用いたポテンシャルと自己無撞着調和近似では必ず唯一つの安定解が存在するために相転移を扱うことは出来ない。

以上のように、本研究で用いたポテンシャルと自己無撞着調和近似による解析では振動数の温度依存性を説明することは可能であるが、それ以外の振る舞いは手法の性質のために説明することができないことが分かる。従って、更に、自己無撞着調和近似を超える手法を用いて解析を行う必要がある。

4 一般化された Langevin 方程式を用いた現象論

前節で用いた自己無撞着調和近似では減衰を扱うことが出来なかった。そこで本節では一般化された Langevin 方程式を用いた現象論によりソフト化と準弾性ピークが同時に現れる模型が構築できることを示す。この理論によればフォノン自体に直接の緩和がなくても、緩和のある別のモードと線形に結合することによりフォノンに巨大な減衰が生じ、準弾性ピークが現れることが示される。ここで、籠状物質において緩和のある別のモードとは電子系またはラットリングである。

4.1 一般化された Langevin 方程式の導出

通常、Brown 運動などの確率的な運動を記述する確率微分方程式である Langevin 方程式は統計力学的な観点から手で与えてしまうものだが、運動方程式を射影演算子を使って粗視化するという方法で Langevin 方程式を導出することも可能である。これをまず述べる。[10–12]

任意の物理量からなるベクトル \mathbf{A} を考え、運動方程式を

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = i\mathcal{L}\mathbf{A}(t) \quad (34)$$

と書くことにする。例えば A が二成分の場合には

$$\begin{pmatrix} \dot{A}_1(t) \\ \dot{A}_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\mathcal{L} & 0 \\ 0 & i\mathcal{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1(t) \\ A_2(t) \end{pmatrix}$$

である。ここで \mathcal{L} は Liouville 演算子と呼ばれ以下で定義される。

$$\mathcal{L}B = [H, B], \quad H : \text{Hamiltonian} \quad (35)$$

次に \mathbf{A} への射影演算子 P を次式で定義する。 $\mathbf{A} := \mathbf{A}(0)$ として

$$PB \equiv (\mathbf{B}, \mathbf{A})(\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1}\mathbf{A}, \quad \mathbf{B} : \text{任意のベクトル} \quad (36)$$

ここで (\dots, \dots) は内積に対応する行列でその (ij) 成分は

$$(\mathbf{B}, \mathbf{A})_{ij} = (B_i, A_j) \quad (37)$$

で与えられる。内積の具体的表式は後に与える。また $(\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1}$ は (\mathbf{A}, \mathbf{A}) の逆行列である。もし A が直交基底の場合には (36) 式の第 i 成分は

$$PB_i = \frac{(B_i, A_j)}{|A_j|^2} A_j \quad (38)$$

と書ける。これを見ると確かに \mathbf{B} が \mathbf{A} で張られる部分空間へ射影されていることが分かる。

この射影演算子を使って運動方程式を変形する。運動方程式の形式解は

$$\mathbf{A}(t) = e^{iLt} \mathbf{A} \quad (39)$$

と書けるので $Q \equiv 1 - P$ を用いて

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = iLe^{iLt} \mathbf{A} = e^{iLt} iL \mathbf{A} = e^{iLt} (P + Q) iL \mathbf{A} = i\Omega \mathbf{A}(t) + e^{iLt} Q iL \mathbf{A} \quad (40)$$

とできる。ここで

$$i\Omega \equiv (\mathbf{A}, iL \mathbf{A})(\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1} \quad (41)$$

を定義したが、この Ω は振動数行列と呼ばれる。更に (40) 式の第二項を変形する為に

$$e^{iLt} \equiv e^{iLt} O(t) + e^{iQLt} \quad (42)$$

で定義される行列 $O(t)$ を考える。両辺を微分して

$$iLe^{iLt} = iLe^{iLt} O(t) + e^{iLt} \dot{O}(t) + iQLe^{iQLt}$$

であるが、この左辺に (42) 式を代入して整理すると

$$\dot{O}(t) = e^{-iLt} iPL e^{iQLt}$$

という簡単な関係式を得る。(42) 式より初期条件は $O(0) = 0$ なので $O(t)$ は

$$O(t) = \int_0^t d\tau e^{-iL\tau} iPL e^{iQL\tau} \quad (43)$$

と求められる。これと (42) 式から、(40) 式の第二項は

$$e^{iLt} (1 - P) iL \mathbf{A} = \int_0^t d\tau e^{iLt-\tau} iPL \mathbf{f}(\tau) + \mathbf{f}(t) \quad (44)$$

と書くことが出来る。ここで定義した

$$\mathbf{f}(t) = e^{iQLt} iQL \mathbf{A} \quad (45)$$

は揺動力と呼ばれる。これは Q が作用しているので明らかに A に直交している。今注目している変数 A を遅い変数と考えると揺動力は Q によって遅い変数は全て除かれて構成されており、このような意味で $f(t)$ は揺動力と呼ばれているのである。

さらに

$$\begin{aligned} (iLf(t), A)(A, A)^{-1}A &= -(f(t), iLA)(A, A)^{-1}A \\ &= -(f(t), iQLA)(A, A)^{-1}A \\ &= -(f(t), f(0))(A, A)^{-1}A \equiv -M(t)A \end{aligned} \quad (46)$$

$$M(t) := (f(t), f)(A, A)^{-1} \quad (47)$$

と変形しておく。最後の行で定義した $M(t)$ は記憶行列と呼ばれる c-数行列である。

以上により A に対する運動方程式は

$$\dot{A}(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t d\tau M(t-\tau)A(\tau) + f(t) \quad (48)$$

という一般化された Langevin 方程式 (GLE) になる。右辺第一項は振動を担い、それ以外の項は減衰を担っている。

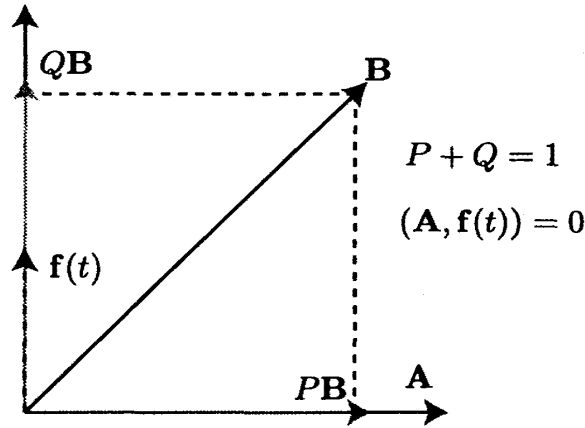


図 21 射影の概念図

4.2 動的相関関数の導出

前節で導出された GLE は粗視化をしたといっても A に対する厳密な運動方程式である。故にこれは一般には解くことが出来ない。そこで揺動力 f を適当に近似することが必要になる。一番単純な近似は、揺動力を白色雑音とみなすことである。つまり

$$(f(t), f) \sim \gamma T \delta(t) \quad (49)$$

とする。ここで緩和率行列 γ は温度に依存しない対角行列である。この近似の下で GLE は

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{A}}(t) &= \left[(\mathbf{A}, \dot{\mathbf{A}}) - \gamma T \right] (\mathbf{A}, \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}(t) + \mathbf{f}(t) \\ &\equiv -\Gamma (T\chi)^{-1} \mathbf{A}(t) + \mathbf{f}(t)\end{aligned}\quad (50)$$

$$\Gamma := -(\mathbf{A}, \dot{\mathbf{A}}) + \gamma \quad (51)$$

となる。上式を \mathbf{A} と内積をとると

$$(\dot{\mathbf{A}}(t), \mathbf{A}) = \left[(\mathbf{A}, \dot{\mathbf{A}}) - \gamma T \right] (T\chi)^{-1} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}) \quad (52)$$

という動的相関の微分方程式が得られる。これは線形だから解くことが出来て

$$(\mathbf{A}(t), \mathbf{A}) = e^{-\Gamma(T\chi)^{-1}t} T\chi \quad (53)$$

である。これを用いて動的相関を求めると

$$\begin{aligned}(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A}) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}) \\ &= \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}) + \int_{-\infty}^0 dt e^{i\omega t} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}) \\ &= \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A}) + \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} (\mathbf{A}(t), \mathbf{A})^T \\ &= \left(\Gamma (T\chi)^{-1} - i\omega \right)^{-1} T\chi + \left[\left(\Gamma (T\chi)^{-1} + i\omega \right)^{-1} T\chi \right]^T \\ &= \left[(T\chi)^{-1} \Gamma (T\chi)^{-1} - i\omega (T\chi)^{-1} \right]^{-1} \\ &\quad + \left[(T\chi)^{-1} \Gamma (T\chi)^{-1} + i\omega (T\chi)^{-1} \right]^{-1T}\end{aligned}\quad (54)$$

となる。

4.3 フォノンのソフト化と準弾性ピーク

本節で、一般化された Langevin 方程式を用いたフォノンのソフト化と準弾性ピークの発現について議論する。模型としてフォノンがスピン自由度と結合しているものを考える。このスピン自由度がフォノン以外のラットリングの自由度となる。ラットリングは籠内のポテンシャルの極小点を渡り歩くような運動であると考えられ、ポテンシャルの深い極限ではゲストイオンは極小点のどこかに局在しているはずである。このどこかに局在しているというのを擬スピンとみなす (図 22)。以降ではより一般的な音響フォノン - 光学フォノン - 擬スピン系を扱う。

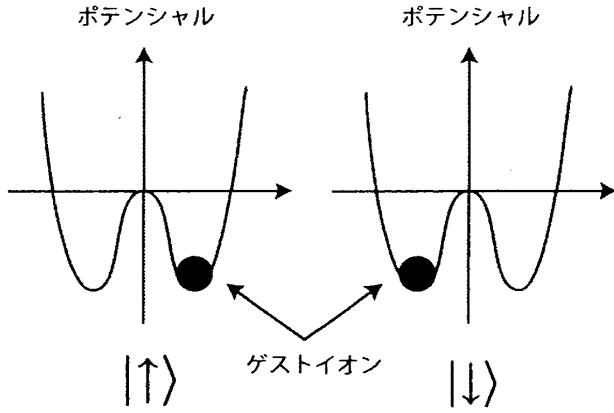


図 22 ゲストイオンと擬スピンの概念
図。極小点に局在している状態をスピンの一つの状態と見なせる。

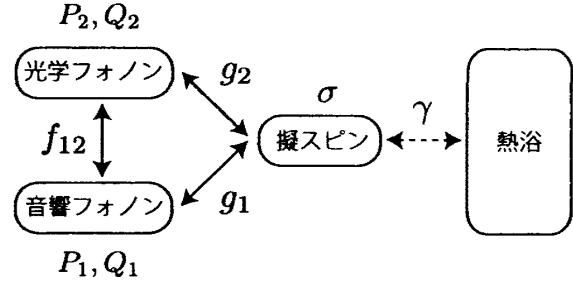


図 23 模型の概念図

4.3.1 音響フォノン-光学フォノン-擬スピン系の動的相関

前節までの結果を用いて音響フォノン-光学フォノン-擬スピン（～ラットリング）系の動的相関を求める [13]。Hamiltonian は

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[P_1^2(\mathbf{q}) + \omega_1^2(\mathbf{q}) Q_1^2(\mathbf{q}) + P_2^2(\mathbf{q}) + \omega_2^2(\mathbf{q}) Q_2^2(\mathbf{q}) \right] \\
 & + \sum_{\mathbf{q}} f_{12} Q_1(\mathbf{q}) Q_2(-\mathbf{q}) \\
 & + \sum_{\mathbf{q}} \left[-\frac{1}{2} J |\sigma(\mathbf{q})|^2 + g_1 \omega_1(\mathbf{q}) Q_1(\mathbf{q}) \sigma(-\mathbf{q}) + g_2 \omega_2(\mathbf{q}) Q_2(\mathbf{q}) \sigma(-\mathbf{q}) \right]
 \end{aligned} \tag{55}$$

とする。Langevin 方程式における変数は

$$\mathbf{A}(\mathbf{q})^T = (P_1(\mathbf{q}), Q_1(\mathbf{q}), P_2(\mathbf{q}), Q_2(\mathbf{q}), \sigma(\mathbf{q})) \tag{56}$$

というようにとり、内積は正準相関

$$(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = T \int_0^{1/T} d\tau \langle \mathbf{A}(-i\tau) \mathbf{B} \rangle = T \int_0^{1/T} d\tau \langle e^{\tau H} \mathbf{A} e^{-\tau H} \mathbf{B} \rangle \tag{57}$$

に決める。また、緩和率 γ を

$$\gamma = \gamma \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (58)$$

とする。つまりフォノン擬スピンを介してのみ緩和する (図 23)。

静的逆感受率は近似的に

$$\chi(\mathbf{q})^{-1} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_1(\mathbf{q})^2 & 0 & f_{12} & g_1\omega_1(\mathbf{q}) \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & f_{12} & 0 & \omega_2^2 & g_2\omega_2 \\ 0 & g_1\omega_1(\mathbf{q}) & 0 & g_2\omega_2 & T - J \end{pmatrix} \quad (59)$$

とおく [14]。 $\chi_{\sigma\sigma}^{-1}$ に温度が入っていることを注意しておく。これは自由エネルギーが

$$\begin{aligned} F &= \chi^{-1} : \mathbf{A} \mathbf{A} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[P_1^2(\mathbf{q}) + \omega_1^2(\mathbf{q}) Q_1^2(\mathbf{q}) + P_2^2(\mathbf{q}) + \omega_2^2(\mathbf{q}) Q_2^2(\mathbf{q}) \right] \\ &\quad + \sum_{\mathbf{q}} f_{12} Q_1(\mathbf{q}) Q_2(-\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q}} \left[-\frac{1}{2} (J - T) |\sigma(\mathbf{q})|^2 \right. \\ &\quad \left. + g_1\omega_1(\mathbf{q}) Q_1(\mathbf{q}) \sigma(-\mathbf{q}) + g_2\omega_2(\mathbf{q}) Q_2(\mathbf{q}) \sigma(-\mathbf{q}) \right] \end{aligned} \quad (60)$$

という形になるということであり、エントロピーの寄与として擬スピンの自由度 ($\sim -|\sigma(\mathbf{q})|^2$) の分だけ取り入れたことになっている。また Langevin 方程式における Γ は

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{q}) &= -(\mathbf{A}(\mathbf{q}), \dot{\mathbf{A}}(\mathbf{q})) + \gamma T = T(-i\langle [\mathbf{A}(\mathbf{q}), \mathbf{A}^\dagger(\mathbf{q})] \rangle + \gamma) \\ &= T \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (61)$$

である。これは $[P_\lambda(\mathbf{q}), Q_{\lambda'}^\dagger(\mathbf{q})] = -i\delta_{\lambda\lambda'}$ 及び任意の演算子 A に対して成り立つ公式

$$(A, \dot{A}) = iT \langle [A, A^\dagger] \rangle \quad (62)$$

から求められる。後は χ と Γ を (54) 式に代入すれば良い。但し結果の表式は非常に複雑なのでここに記すのは省略する。

4.3.2 光学フォノン - 擬スピン系の動的相関

前節で音響フォノン - 光学フォノン - 擬スピン系の動的相関を得たが、これは非常に複雑な表式になっている。ここでは実感を得るために音響フォノンを無視した光学フォノン - 擬スピン系の動的相関を少し詳しく見てみる。つまり

$$f_{12} = 0, \quad g_1 = 0 \quad (63)$$

とおくと光学フォノンに関する動的相関は $\omega_2 = \omega_E$, $g_2 = g$ を用いて

$$(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A})_{44} = \frac{2\gamma g^2 T (\omega_E/\gamma J')^2}{[\omega^2 - \omega_E^2 (1 - g^2/J')]^2 + (\omega/\gamma J')^2 (\omega^2 - \omega_E^2)^2} \quad (64)$$

$$J' := T - J$$

となる。ここから γ が大きい ($\gamma \gg \omega_E/J' = \omega_E/\chi_{\sigma\sigma}^{-1}$) ととき (相対的にスピン揺らぎ $\chi_{\sigma\sigma}$ が小さい場合になる) には

$$(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A})_{44} \approx \frac{2\gamma g^2 T (\omega_E/\gamma J')^2}{[\omega^2 - \omega_E^2 (1 - g^2/J')]^2}, \quad (\gamma \gg \omega_E/J') \quad (65)$$

と近似され、従って

$$\omega^2 \approx \omega_E^2 (1 - g^2/J') = \omega_E^2 (1 - g^2/\chi_{\sigma\sigma}^{-1}) \quad (66)$$

を満たす ω の付近にピークが存在することが分かる。 $J' (= T - J)$ は温度を含んでいるから $g^2 \approx J'$ なる領域では Einstein 振動数は顕著に温度依存する。 $T \gg g^2 + J$ では $g^2/J' \ll 1$ なので元の Einstein 振動数 ω_E の付近にピークがあるが、温度を下げていくと段々ソフト化していき $T \approx g^2 + J$ では $\omega = 0$ までソフト化が起こる。但しこのような低温領域ではそもそもこの理論が妥当である保証は無い。このように γ が大きい領域 (スピン揺らぎが小さい領域) では、その小さい揺らぎ $\chi_{\sigma\sigma}^{-1}$ によってフォノンのソフト化が起こる。

逆に γ が小さい ($\gamma \ll \omega_E/\chi_{\sigma\sigma}^{-1}$) 領域 (スピン揺らぎが大きい領域) では

$$(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A})_{44} \approx \frac{2\gamma g^2 \omega_E^2 T}{\omega^2 (\omega^2 - \omega_E^2)^2}, \quad \left(\gamma \ll \frac{\omega_E}{J'}\right) \quad (67)$$

となりピーク位置はほとんど温度依存しないことになる。また ω が小さいときには

$$(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A})_{44} \sim \frac{2g^2\gamma T}{\omega_E^2\omega^2}, \quad (\omega \ll \omega_E) \quad (68)$$

であり、 γ が大きい領域では見られなかった振る舞いとして γ が小さいときには $\omega = 0$ にピークが存在することが分かる。また、上式はスピン揺らぎを支配するパラメータであるスピン間の強磁性的な結合定数 J には直接には依存していない。

擬スピン相関関数は

$$(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A})_{55} = \frac{2\gamma T \left(\frac{\omega^2 - \omega_E^2}{\gamma J'} \right)^2}{\left[\omega^2 - \omega_E^2 \left(1 - \frac{g^2}{J'} \right) \right]^2 + \left(\frac{\omega}{\gamma J'} \right)^2 (\omega^2 - \omega_E^2)^2} \quad (69)$$

というように、フォノンの動的相関関数とほとんど同じ形になっている。

4.4 考察

以上の結果から光学フォノン - 擬スピン系における光学フォノンのソフト化について考察する。まずソフト化が起こるためには γ が大きいことが必要である。これは擬スピンの揺らぎが小さい場合になっている。このとき、その小さい揺らぎ $1/\chi_{\sigma\sigma}^{-1}$ によってスピンと結合しているフォノンの振動数が低下する。温度が下がると擬スピンの揺らぎは大きくなるので、フォノンは温度が下がるとソフト化することになる。

γ が小さい (スピン揺らぎが大きい) とき (図 25) にはフォノン、擬スピン共に準弾性ピークが発達していることが認められる。このことから、スピン揺らぎが大きいときにはフォノンとスピンの減衰が大きくなっていることが分かる。そのピークの漸近形は (68) 式

$$(\mathbf{A}(\omega), \mathbf{A}) \sim \frac{2g^2\gamma T}{\omega_E^2\omega^2}$$

であり、 J には直接依存していない。また、 γ が小さくなるほど (スピン揺らぎが大きくなるほど) フォノンとスピンの減衰が大きくなっている。

本節では一般化された Langevin 方程式と揺動力を白色雑音と見なす近似の下で、フォノンとスピンとの結合によるフォノンスペクトルの温度依存性を議論した。 γ が大きいときにはフォノンのソフト化が顕著になり、逆に γ が小さいときは準弾性ピークが生じることが分かった。現実の籠状物質ではソフト化と準弾性ピークが同時に生

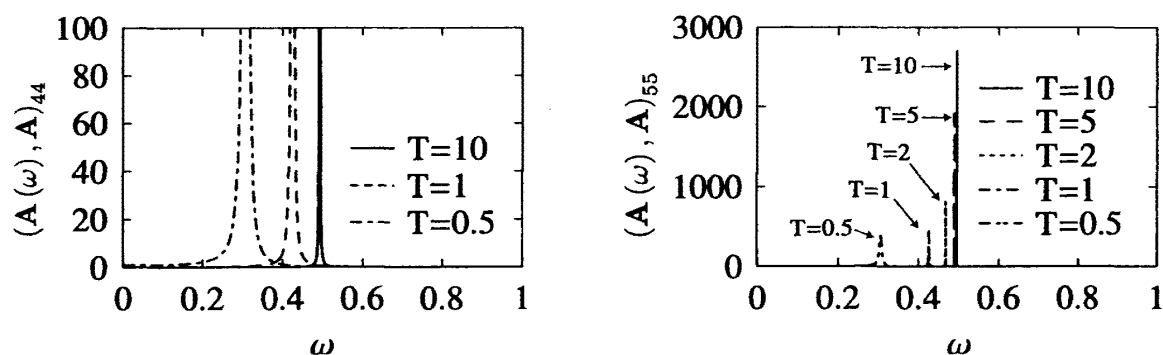
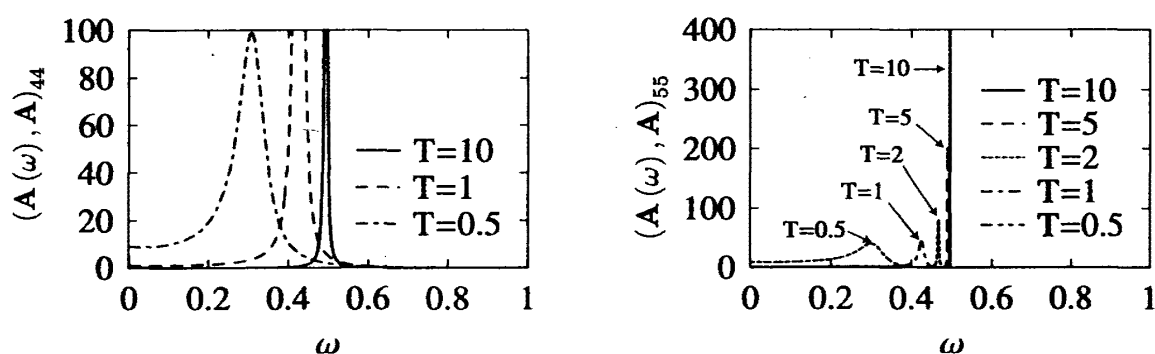
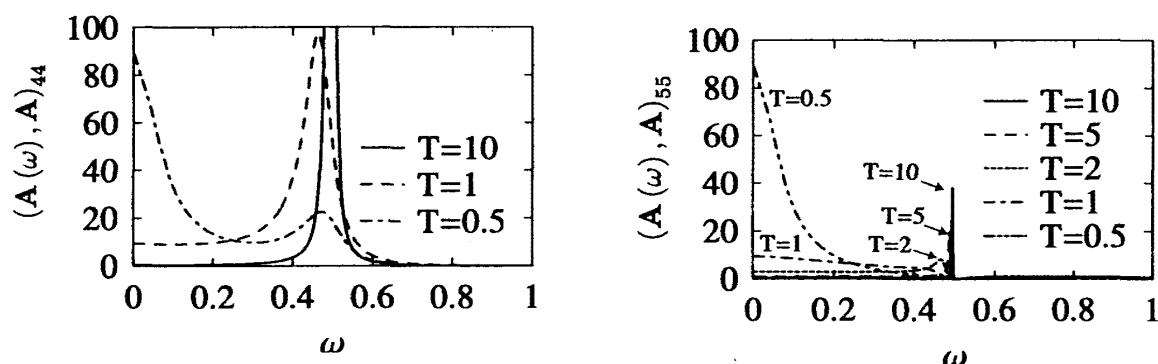


図 24 擬スピン緩和率が大いときの光学フォノンと擬スピンの動的相関関数。

 $\gamma = 50, \omega_E = 0.5, J = 0.1, g = 0.5.$

 図 25 擬スピン緩和率が中程度のときの Einstein 振動数の温度変化。 $\gamma =$
 $5, \omega_E = 0.5, J = 0.1, g = 0.5$

 図 26 擬スピン緩和率が小さいときの光学フォノンの動的相関関数。 $\gamma =$
 $0.5, \omega_E = 0.5, J = 0.1, g = 0.5$

じているので、緩和率は中程度の大きさ ($\gamma \sim 1$) になっていると考えられる。但し、実験のデータを温度依存性まで良く説明できるかどうかは実際に比較してみないと分からない。

次に $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ との対応を議論する。図 28 は $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の動的構造因子を示している。実線は $J/\omega_E = 8.5, g/\omega_E = 2, \gamma = 0.1, \omega_E/\chi_{\sigma\sigma}^{-1} = 0.4$ の場合の理論値であ

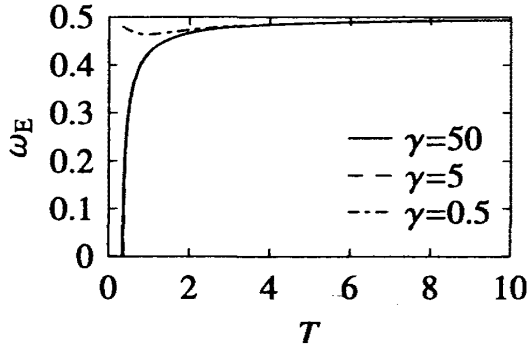


図 27 Einstein 振動数の温度変化。
 $\omega_E = 0.5$, $J = 0.1$, $g = 0.5$ 。 $\gamma = 5$
 と $\gamma = 50$ に対するグラフはほとん
 ど重なっている。

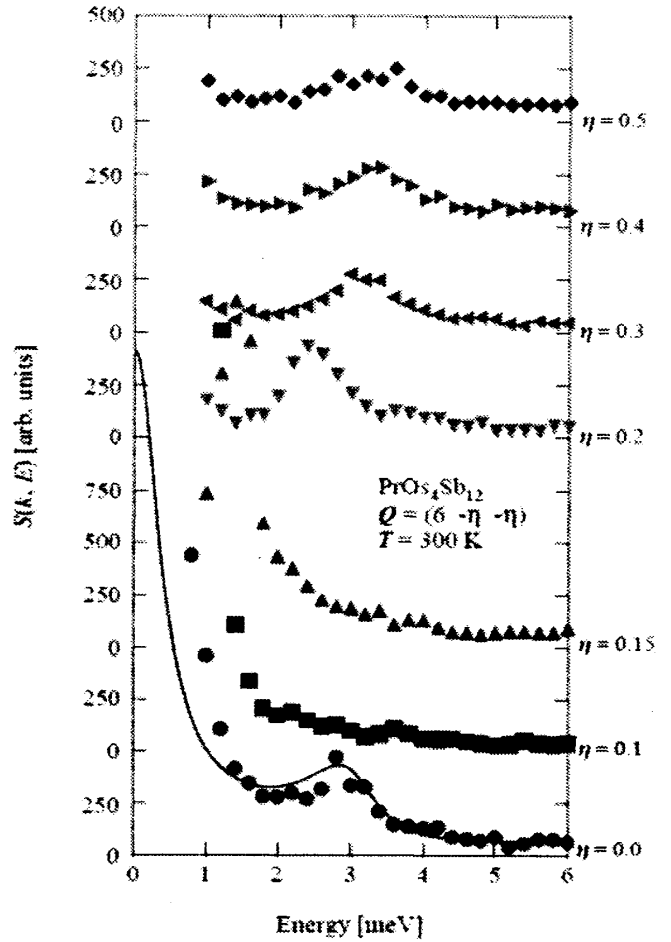


図 28 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の動的構造因子。実線は
 $J/\omega_E = 8.5$, $g/\omega_E = 2$, $\gamma = 0.1$, $\omega_E/\chi_{\sigma\sigma}^{-1} =$
 0.4 の場合の理論値であり、それ以外のデー
 タは実験値 [2] である。

る。なお、動的構造因子のうち、1 フォノン過程を表す項は振動数依存性を担う部分だけあらわに書くと

$$S(\omega) \propto \langle Q(\omega)Q \rangle = \frac{\omega}{T} (n(\omega) + 1) (Q(\omega), Q) \quad (70)$$

となっている。原点に見られる幅がほぼ Einstein 振動数程度まで達している準弾性ピークの振る舞いを良く捉えているが、これは室温のときのみの値であり、温度依存性は検討していない。実際、このときの γ の値は非常に小さく、温度を下げると準弾性ピークが増大するという振る舞いは得られるが、Einstein 振動数はほとんど温度依存しない。実際には Einstein 振動数は室温から低温極限までにかけて 3 割程度減少する。このように、今の理論では $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ の準弾性ピークと Einstein 振動数の温度依存性を同時に説明することはできない。

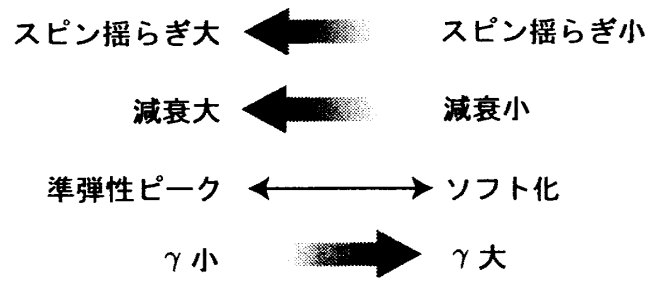


図 29 パラメーターの大小関係

次に問題点を挙げる。Langevin 方程式に現れる揺動力を白色雑音と考えているが、これがどのような近似になっているかは自明ではない。また、籠状物質ではソフト化と準弾性ピークが同時に見られているので γ は中程度の大きさ $\gamma \sim 1$ になっていると考えられるが、本当にこのような値が実現されるかどうかは分からない。このように揺動力を白色雑音とみなし、その大きさ γ をパラメーターとして与えてしまうという点でこの手法は現象論的である。つまりフォノンがスピン揺らぎと結合することでソフト化と準弾性ピークが生じるという可能性が示唆されただけで、それを裏付ける微視的理論を展開することが必要である。

また、フォノン以外のラットリングというモードがあり、これが擬スピン揺らぎとして表現できてそれがフォノンと線形に結合しているという模型を考えたが、籠状構造から生じる非調和ポテンシャルの効果がこのような有効模型に表されるということも自明ではない。ここでの議論はあくまで擬スピンのように自由度との結合がある模型がもつ性質を述べただけであり、より第一原理的な Hamiltonian を扱う、あるいはそこからフォノン-擬スピン結合のある Hamiltonian を導出できることが望ましい。

5 結論と課題

本研究では籠状構造を持つ系における非調和振動について、自己無撞着調和近似と Langevin 方程式を用いた現象論によって解析をした。これら二つは現在のところ各々独立した理論である。以下に二つのそれぞれの立場で得られた結果と問題点をまとめる。

5.1 自己無撞着調和近似による非調和項の解析

自己無撞着調和近似により四次の非線形項を持つ格子振動模型を解析した。これにより非調和性によって格子振動の振動数の温度依存性を理解することが出来た。また、ゲストイオンの平均二乗変位が籠イオンのものより大きく、温度依存性も顕著であること、その影響が他の物理量にも反映されることも分かった。だがこの近似ではその性質上、フォノンの減衰は常に零になってしまう。実際の籠状物質で準弾性ピークが見出されていることから、この系でフォノンの減衰の振る舞いとその起源を同定することは理論として不可欠である。他にも、ゲストイオンの密度分布はこの近似の元では必ず Gauss 関数の重ね合わせで表現され、実験で見出されているような高温で非中心位置にピークを持つような密度分布は得られない。ラットリング転移も手法の性質上扱うことが出来ない。以上のことから自己無撞着調和近似より良い精度の手法を用いて非調和項を扱わなければ、格子の非調和性により準弾性ピーク・超音波分散・ラットリング転移が生じるかどうかを判断することが出来ない。

1. 非調和項によるソフト化が起こる
2. 実際の物質とは異なり、ゲストイオンの密度分布は必ず中心（平衡位置）にピークを持つ。これは近似の性質である。
3. 準弾性ピークは見られない（減衰が厳密に零）
4. 相転移は起こらない

5.2 一般化された Langevin 方程式による現象論

ソフト化と準弾性ピークが同時に現れる理論を構築するために、一般化された Langevin 方程式を用いて光学フォノン－擬スピン系の動的相関を考えた。Langevin 方程式の中に現れる揺動力は擬スピンにのみ働く白色雑音とみなした。この理論では揺動力の大きさである γ の大小によってフォノンのソフト化と準弾性ピークが制御されており、 γ が大きいときにソフト化、小さいときに準弾性ピークが現れる。現実の籠状物質ではソフト化と準弾性ピークが同時に現れているので、 γ は中程度の大きさになっていると考えられる。このようにソフト化と減衰が同時に現れる理論を構築することが可能である。但し、現実の物質を定量的に説明できるとは限らない。

この理論には問題点が二つある。一つは採用した光学フォノン－擬スピン系という模型の妥当性である。籠状構造における非調和性によるフォノン間相互作用が擬

スピンを介して相互作用するという描像であるが、これを元のフォノン間相互作用 Hamiltonian から導出することは出来ていない。二つ目は揺動力を白色雑音と見なす妥当性である。一般化された Langevin 方程式は Schrödinger 方程式を射影演算子を用いて変形して得られる物理量 \mathbf{A} に対する厳密な運動方程式であるが、その物理的な意味は明確ではなく、揺動力を近似する指針が分かりづらい。つまり、フォノンのソフト化と準弾性ピークを生じるような模型を構築したが、籠状物質に対応する模型であるかは定かではないということである。従って微視的に減衰を扱えるような理論を構築することが課題となる。

1. 擬スピンの緩和率が大きいときにフォノンのソフト化
2. 擬スピンの緩和率が小さいときに準弾性ピーク
3. 光学フォノン - 擬スピン模型のは妥当であるか？
4. 白色雑音とみなすのは妥当であるか？

一般化された Langevin 方程式による現象論でソフト化と準弾性ピークを扱うことはできたが、超音波分散等の振る舞いも同時に説明できる模型と手法を見出すことも更なる課題である。

謝辞

本研究は沢山の方の助けによって進められました。

指導教官である倉本義夫教授には二年間に渡り研究内容のみではなく研究生活全般について熱心に指導して頂きました。大槻純也さん、林哲也さん、星野晋太郎君とは有益な議論をして頂きました。

吉本一紀さんとは自己無撞着方程式を解く手法に関して議論していただきました。ここに深く感謝します。

最後に大学院で研究させてもらった家族に感謝します。

参考文献

- [1] K. Iwasa, M. Kohgi and H. Sato, *Physica B* **378-380**, 194 (2006).
- [2] K. Iwasa, Y. Mori, L. Hao, Y. Murakami, M. Kohgi, H. Sugawara and H. Sato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **92**, 012122 (2007).
- [3] T. Goto, Y. Nemoto, T. Yamaguchi, M. Akatsu, T. Yanagisawa, O. Suzuki

- and H. Kitazawa, Phys. Rev. B **70**, 184126 (2004).
- [4] Z. Hiroi, S. Yonezawa, and J. Yamaura, J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 145283 (2007).
- [5] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, R. Jin, J. R. Thompson and D. Mandrus, Phys. Rev. B **63**, 245113 (2001).
- [6] K. Kaneko, N. Metoki, H. Kimura, Y. Noda, T. D. Matsuda and M. Kohgi, J. Phys. Soc. Jpn. suppl. A, **77**, 245 (2008)
- [7] 金子耕士, 目時直人, 木村宏之, 野田幸男, 松田達磨, 神木正史, 日本中性子科学会年会 (2006)
- [8] K. Kaneko, N. Metoki, T. D. Matsuda and M. Kohgi, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 034701 (2006).
- [9] T. Dahm and K. Ueda, Phys. Rev. Lett. **99**, 187003 (2007)
- [10] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press (1986).
- [11] D. R. Reichman and P. Charbonneau, J. Stat. Mech. 05013 (2005).
- [12] 鈴木増雄, 統計力学 岩波講座現代の物理学 4 岩波書店 (1994).
- [13] Y. Yamada and T. Takakura, cond-mat/0209573.
- [14] ランダウ=リフシッツ 統計物理学 下 岩波書店 (1980).